



Japanese Patent Laid-Open No. 2002-66999 (published on  
March 5, 2002)

Japanese Patent Laid-Open No. 2002-66999 discloses a fine valve mechanism wherein a gel chamber formed in the middle of a capillary tube-like passage formed in a member is filled with a temperature sensitive gel. When this temperature sensitive gel is heated to be expanded, it is designed to protrude into the capillary tube-like passage to change the cross-sectional area of the passage.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-66999

(P2002-66999A)

(43)公開日 平成14年3月5日(2002.3.5)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	マークシート(参考)
B 8 1 B 3/00		B 8 1 B 3/00	2 G 0 4 2
B 8 1 C 1/00		B 8 1 C 1/00	2 G 0 5 8
G 0 1 N 27/447		G 0 1 N 31/20	
31/20		35/08	A
35/08		37/00	1 0 1
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-260663(P2000-260663)

(22)出願日 平成12年8月30日(2000.8.30)

(71)出願人 000173751

財団法人川村理化学研究所

千葉県佐倉市坂戸631番地

(72)発明者 穴澤 孝典

千葉県佐倉市大崎台4-35-4

(72)発明者 寺前 敦司

千葉県佐倉市大崎台1-20-10-204

(74)代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

Fターム(参考) 2G042 AA01 CB03 GA01 HA03 HA05

HA10

2G058 AA09 BB14 DA07 EC01 EC07

(54)【発明の名称】 微小バルブ機構及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 本発明が解決しようとする課題は、耐圧性が高く、また開閉操作に大きな機構が不要で、しかも、実用的な時間で開閉が可能な、微小バルブ機構及びその製造方法を提供することにある。

【解決手段】 部材中に毛細管状流路を有し、流路の途中に流路に面して、感温性ゲルが充填されたゲル室を有することを特徴とする微小バルブ機構、及び毛細管状流路の途中に流路に面して形成されたゲル室に、エネルギー線照射によって感温性ゲルを形成する溶液を充填し、ゲルを形成する部分にエネルギー線を照射して、該ゲル室内に感温性ゲルを形成する微小バルブ機構の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 部材中に毛細管状流路を有し、流路の途中に流路に面して、感温性ゲルが充填されたゲル室を有することを特徴とする微小バルブ機構。

【請求項2】 毛細管状流路の断面（幅×高さ）が（ $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ ）～（ $3\text{mm}\times 3\text{mm}$ ）の範囲である請求項1に記載の微小バルブ機構。

【請求項3】 流路接面からのゲル室の奥行きが、流路幅の0.5～100倍である請求項1又は2に記載の微小バルブ機構。

【請求項4】 ゲル室の内部に感温性ゲルのアンカー構造を有する請求項1～3のいずれか1つに記載の微小バルブ機構。

【請求項5】 感温性ゲルが、ポリ-N-置換（メタ）アクリルアミドを主成分とするものである請求項1～4のいずれか1つに記載の微小バルブ機構。

【請求項6】 感温性ゲルが、多孔質ゲルである、請求項1～5のいずれか1つに記載の微小バルブ機構。

【請求項7】 感温性ゲルが $4^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で3～3000%の体積変化を生じる、請求項1～6のいずれか1つに記載の微小バルブ機構。

【請求項8】 ゲル室部分を温度調節する機構を有する請求項1～7のいずれか1つに記載の微小バルブ機構。

【請求項9】 微小バルブ機構が、表面に溝及び凹部を有する部材（A）と、部材（A）の溝及び凹部が形成された面に接着された部材（B）で構成されており、毛細管状流路及びゲル室が、部材（A）の溝及び凹部と部材（B）とで形成されたものである、請求項1～8のいずれか1つに記載の微小バルブ機構。

【請求項10】 微小バルブ機構が形成された部材が、部材（A）と部材（B）の間に固体状物質（C）が充填された構造を有し、毛細管状流路及びゲル室が固体状物質（C）の欠損部として形成されたものである請求項1～8のいずれか一つに記載の微小バルブ機構。

【請求項11】 毛細管状流路の途中に流路に面して形成されたゲル室に、エネルギー線照射によって感温性ゲルを形成する溶液を充填し、ゲルを形成する部分にエネルギー線を照射して、該ゲル室内に感温性ゲルを形成することを特徴とする請求項1～10のいずれか1つに記載の微小バルブ機構の製造方法。

【請求項12】 表面に溝を有する部材（A）の溝の途中に、溝に面して形成された凹部に、エネルギー線照射によって感温性ゲルを形成する溶液を充填し、ゲルを形成する部分にエネルギー線を照射して、該凹部内に感温性ゲルを形成した後、部材（A）の溝及び凹部形成面に部材（B）を接着することを特徴とする請求項9に記載の微小バルブ機構の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、微小ケミカルデバ

イス、即ち、部材に微小な流路、反応槽などの構造が形成された化学・生化学反応用微小デバイス（マイクロ・リアクター）、膜濾過デバイス、透析デバイス、脱気・吸気デバイス、抽出デバイスなどの化学的・物理化学的処理デバイス、DNA分析デバイス、電気泳動デバイス、クロマトグラフィーデバイスなどの微小分析デバイス等、に組み込まれ、或いは接続されて使用される微小バルブ機構に関し、更に詳しくは、感温性ゲルのゲル転移を利用して開閉や流量調節を行う微小バルブ機構に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 「サイエンス」誌（第288巻、113頁、2000年）には、シリコンゴムで形成された液体流路と、該流路とシリコンゴムの隔壁を隔てて形成された加圧用流体導入部を有する微小ケミカルデバイスが記載されている。そして、該加圧用流体導入部に圧縮空気を導入し、シリコンゴム隔壁をたわめて流路側に押し出すことによって流路断面積を変化させて、開閉や液体の流量調節を行う方法が記載されている。一方では、通常寸法の流路の開閉に感温性ゲルを利用しようとする試みもあった。

【0003】 しかしながら、このような微小ケミカルデバイスは、隔壁を柔軟な素材で形成することが必須であるため、流路の耐圧性が低く、また、液体の圧力変化によって流路断面積が変化し、流量が圧力に比例しないなどの不都合があり、更に外部から圧縮空気を導入する機構を必要とした。また、感温性ゲルを通常寸法のバルブに利用しようとする試みは、開閉に長時間を要する欠点があった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明が解決しようとする課題は、耐圧性が高く、また開閉操作に大きな機構が不要で、しかも、実用的な時間で開閉が可能な、微小バルブ機構及びその製造方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決する方法について鋭意検討した結果、感温性ゲルのゲル転移に伴う寸法変化を利用してゲルに直線運動を生じさせることにより、流路の開閉や流量調節が可能であること、しかも十分に速い速度で開閉可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【0006】 即ち、本発明は、

（1）部材中に毛細管状流路を有し、流路の途中に流路に面して、感温性ゲルが充填されたゲル室を有することを特徴とする微小バルブ機構と、

【0007】 （2）毛細管状流路の断面（幅×高さ）が（ $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ ）～（ $3\text{mm}\times 3\text{mm}$ ）の範囲である（1）に記載の微小バルブ機構と、

【0008】 （3）流路接面からのゲル室の奥行きが、流路幅の0.5～100倍である上記の（1）又は

(2)に記載の微小バルブ機構と、

【0009】(4)ゲル室の内部に感温性ゲルのアンカー構造を有する(1)~(3)のいずれか1つに記載の微小バルブ機構と、

【0010】(5)感温性ゲルが、ポリーN-置換(メタ)アクリルアミドを主成分とするものである(1)~(4)のいずれか1つに記載の微小バルブ機構と、

【0011】(6)感温性ゲルが、多孔質ゲルである、(1)~(5)のいずれか1つに記載の微小バルブ機構と、

【0012】(7)感温性ゲルが4℃~50℃の温度範囲で3~3000%の体積変化を生じる、(1)~(6)のいずれか1つに記載の微小バルブ機構と、

【0013】(8)ゲル室部分を温度調節する機構を有する(1)~(7)のいずれか1つに記載の微小バルブ機構と、

【0014】(9)微小バルブ機構が、表面に溝及び凹部を有する部材(A)と、部材(A)の溝及び凹部が形成された面に接着された部材(B)で構成されており、毛細管状流路及びゲル室が、部材(A)の溝及び凹部と部材(B)とで形成されたものである、(1)~(8)のいずれか1つに記載の微小バルブ機構と、

【0015】(10)微小バルブ機構が形成された部材が、部材(A)と部材(B)の間に固体状物質(C)が充填された構造を有し、毛細管状流路及びゲル室が固体状物質(C)の欠損部として形成されたものである

(1)~(8)のいずれか一つに記載の微小バルブ機構と、

【0016】(11)毛細管状流路の途中に流路に面して形成されたゲル室に、エネルギー線照射によって感温性ゲルを形成する溶液を充填し、ゲルを形成する部分にエネルギー線を照射して、該ゲル室内に感温性ゲルを形成することを特徴とする(1)~(10)のいずれか1つに記載の微小バルブ機構の製造方法と、及び、

【0017】(12)表面に溝を有する部材(A)の溝の途中に、溝に面して形成された凹部に、エネルギー線照射によって感温性ゲルを形成する溶液を充填し、ゲルを形成する部分にエネルギー線を照射して、該凹部内に感温性ゲルを形成した後、部材(A)の溝及び凹部形成面に部材(B)を接着することを特徴とする(9)に記載の微小バルブ機構の製造方法とを含むものである。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明の微小バルブ機構の外形は特に限定されず、用途目的に応じた形状を採りうる。例えば、シート状(フィルム状、リボン状などを含む。以下、同様)、板状、塗膜状、棒状、管状、円筒状、その他複雑な形状の成型物などであり得るが、他の微小ケミカルデバイスとの一体化しやすさ及び成形しやすさの面から、シート状又は板状であることが好ましい。

【0019】本発明の微小バルブ機構は、微小ケミカル

デバイス中に組み込むことも好ましく、更に他の部材や他の機構と積層あるいは接着することも好ましい。また、複数の微小バルブ機構を1つの部材中に形成することも可能であり、製造後、これらを切断して複数の微小バルブ機構とすることも可能である。

【0020】本発明の微小バルブ機構は、部材内部に毛細管状流路(以下、単に「流路」と称する場合もある)を有し、該流路を流れる流体が、ゲル室から流路に押し出された感温性ゲルによって開閉や流量調節がなされるように構成されている。

【0021】流路断面の幅及び高さ(微小ケミカルデバイスが板状やシート状などの場合には、微小ケミカルデバイスの長尺方向の流路断面寸法を「幅」、短尺方向の断面寸法を「高さ」と称する。微小ケミカルデバイスが棒状等の場合には、互いに直角な任意の方向を幅及び高さとしてよい。)は、各々、1μm~3mm、好ましくは3μm~1mm、更に好ましくは5μm~0.5mmである。

【0022】また、流路の断面積は好ましくは $1 \times 10^{-12} \text{m}^2 \sim 1 \times 10^{-6} \text{m}^2$ であり、更に好ましくは $1 \times 10^{-10} \text{m}^2 \sim 1 \times 10^{-7} \text{m}^2$ である。この寸法未満である場合、製造上の困難が増加する上、液体の遮断性が低下する傾向にあるので好ましくなく、また、この寸法を超えると、バルブ機構の耐圧性が低下する傾向にあるので好ましくない。

【0023】尚、本発明の微小バルブ機構の毛細管状の流路断面の寸法は、ゲル室が形成された部分、即ち、感温性ゲルによって開閉がなされる部分の流路において上記の寸法範囲にあればよく、それ以外の部分においては上記範囲外であっても良い。

【0024】流路断面の形状は任意であり、矩形(角の丸められた矩形を含む)、台形、三角形、スリット状、円、半円、楕円などを例示できるが、好ましくは、角の丸められた矩形、又は半円である。流路は、ゲル室が形成された部分、即ち、感温性ゲルによって開閉がなされる流路部分において、その形状が他の部分と異なっているても良い。

【0025】例えば、該部分が球形、半球形、円錐形(頂点を丸められた、或いは切り取られた円錐形を含む)、角錐形(頂点を丸められた、或いは切り取られた角錐形を含む)などの空洞部であっても良い。流路は、微小バルブ機構外に開口していても良いし、外部に開口せず、微小バルブ機構と同一部材に組み込まれた他の微小ケミカルデバイス機構、例えば反応槽、反応流路、濾過機構、分析機構などに連絡していても良い。

【0026】本発明の微小バルブ機構は、好ましくは、直接又は間接的に接着された2つの部材、即ち部材(A)と部材(B)との間に毛細管状流路が形成されたものである。

【0027】流路は、例えば、(イ)表面に溝を有する

部材 (A) の溝を有する面に、他の部材 (B) が接着されて形成されていても良いし、また、例えば、(ロ) 部材 (A) と部材 (B) の間の流路以外の部分に、固体状物質 (C) が充填されて形成されていても良い。

【0028】上記 (イ) における流路は、底面と側面が部材 (A)、上面が部材 (B) もしくは部材 (B) に塗布された接着剤で構成されている。但し、部材 (A) は複数の素材で構成されていてもよく、例えば、溝の底と側面が異なる素材で形成されていても良い。また、上記 (ロ) における流路は、部材 (B) を上にした時の底面

が部材 (A)、側面が充填された固体状物質 (C)、上面が部材 (B) で構成されている。

【0029】流路が、表面に溝を有する部材 (A) の溝を有する面に他の部材 (B) を接着して形成される場合には、溝はその周辺部より低い、いわゆる溝として形成されていても良いし、部材 (A) 表面に立つ壁の間として形成されていても良い。溝の深さは場所により異なっていて良い。

【0030】部材 (A) の表面に溝を設ける方法は任意であり、例えば、射出成型、溶剤キャスト法、溶融レプリカ法、切削、エネルギー線硬化性樹脂塗膜のパターニング露光と未硬化部の除去、フォトリソグラフィ（エネルギー線リソグラフィを含む）、湿式エッチング法、乾式エッチング法、レーザーエッチング法、蒸着法、気相重合法、溝となるべき部分を切り抜いたシート状部材と板状部材との接着などの方法を利用できる。

【0031】流路が部材 (A) と部材 (B) との間の流路以外の部分に固体状物質 (C) が充填されて形成されている構造の場合、固体状物質 (C) の厚みは必ずしも均一である必要はないが、均一であることが好ましい。

【0032】部材 (A) の形状は任意であるが、シート状、板状、塗膜状、又は棒状であることが好ましい。部材 (A) が表面に溝を有するものである場合には、溝が形成された面が平面状の形状であることが好ましい。また、部材 (A) は支持体上に形成されたものであってもよい。

【0033】部材 (B) は、表面に溝を有する部材 (A) の溝が形成された面に接着し、部材 (A) の溝と部材 (B) でもって毛細管状流路を形成することが可能なもの、あるいは、部材 (A) と部材 (B) との間に、流路となる部分を除いて固体状物質を充填することにより部材 (A) と部材 (B) と固体状物質でもって毛細管状流路を形成することが可能なものであれば、その形状、構造、表面状態などは任意である。

【0034】これらは、部材 (A) の場合と同様である。部材 (B) は、その表面に溝が形成されている必要はないが、溝や溝以外の構造が形成されていても良い。例えば部材 (B) は、表面に溝が形成された部材 (A) の鏡像体であってもよい。

【0035】表面に溝を有する部材 (A) と部材 (B)

の接着方法は、部材 (A) の表面の溝が毛細管状流路として形成される方法であれば任意であり、溶剤型接着剤の使用、無溶剤型接着剤の使用、溶融型接着剤の使用、部材 (A) 及び／又は部材 (B) 表面への溶剤塗布、熱や超音波による融着等を使用するが、無溶剤型の接着剤の使用が好ましい。

【0036】無溶剤型接着剤としてエネルギー線硬化性樹脂を用い、エネルギー線照射により硬化させて接着する方法が、微小なデバイスの精密な接着が可能であり、生産性も高いことから、好ましい。また、溝に保護材を充填した状態で接着した後、保護材を除去する方法を採ることも可能である。部材 (B) は接着剤の硬化物そのものであってもよい。

【0037】部材 (A) と部材 (B) との間の流路以外の部分に固体状物質を充填することによって形成される構造の流路を形成する方法は、例えば、部材 (A) と部材 (B) の間にエネルギー線硬化性組成物を挟持し、部材 (A) 及び／又は部材 (B) の外部から、流路となる部分を除いてエネルギー線を照射し、未硬化のエネルギー線硬化性組成物を除去する方法、

【0038】流路となるべき部分を切り抜いた接着性のシート状部材を部材 (A) と部材 (B) 間に挟んで互いに接着する方法、流路となるべき部分に、四フッ化エチレン製の棒状物の如き保護物質を置き、接着剤や溶融樹脂を充填・固化した後、保護物質を除去する方法などを採ることができる。本法は工程数は少ないが、流路径が小さくなると、未硬化のエネルギー線硬化性組成物や保護物質の除去が困難となるため、比較的寸法の大きな流路を形成する方法として好適である。

【0039】本微小バルブ機構を形成する部材、例えば部材 (A) や部材 (B) の材質は任意であり、ガラス、石英のような結晶、シリコンのような半導体、ステンレススチールのような金属、セラミック、炭素、高分子重合体（以下、単に重合体と称する）などであり得るが、重合体であることが、電熱係数が低く微小な部分の温度設定が可能であるため好ましい。

【0040】重合体は、単独重合体であっても、共重合体であっても良く、また、熱可塑性重合体であっても、熱硬化性重合体であっても良い。生産性の面から、熱可塑性重合体又はエネルギー線硬化性組成物の硬化物であることが好ましい。なお、部材 (A) と部材 (B) の接着、部材 (C) の硬化、感温性ゲルの形成など於いてエネルギー線を使用する場合には、必要に応じて、部材 (A)、部材 (B) の少なくとも一方に、使用するエネルギー線を透過させるものを使用する。

【0041】本発明の微小バルブ機構を形成する部材に使用できる重合体としては、例えば、ポリスチレン、ポリ- $\alpha$ -メチルスチレン、ポリスチレン/マレイン酸共重合体、ポリスチレン/アクリロニトリル共重合体の如きスチレン系重合体；ポルスルホン、ポリエーテルスル

ホンの如きポリスルホン系重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリルの如き（メタ）アクリル系重合体；ポリマレイミド系重合体；

【0042】ビスフェノールA系ポリカーボネート、ビスフェノールD系ポリカーボネート、ビスフェノールZ系ポリカーボネートの如きポリカーボネート系重合体；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-4-メチルペンテン-1の如きポリオレフィン系重合体；塩化ビニル、塩化ビニリデンの如き塩素含有重合体；酢酸セルロース、メチルセルロースの如きセルロース系重合体；

【0043】ポリウレタン系重合体；ポリアミド系重合体；ポリイミド系重合体；ポリ-2, 6-ジメチルフェニレンオキサイド、ポリフェニレンサルファイドの如きポリエーテル系又はポリチオエーテル系重合体；ポリエーテルエーテルケトンの如きポリエーテルケトン系重合体；ポリエチレンテレフタレート、ポリアリレートの如きポリエステル系重合体；エポキシ樹脂；ウレア樹脂；フェノール樹脂などが挙げられる。

【0044】これらの中でも、接着性が良好な点などから、スチレン系重合体、（メタ）アクリル系重合体、ポリカーボネート系重合体、ポリスルホン系重合体、ポリエステル系重合体が好ましい。

【0045】エネルギー線硬化性組成物を構成するエネルギー線硬化性化合物は、ラジカル重合性、アニオン重合性、カチオン重合性等の任意のものであってよい。エネルギー線硬化性化合物は、重合開始剤の非存在下で重合するものに限らず、重合開始剤の存在下でのみエネルギー線により重合するものも使用することができる。

【0046】そのようなエネルギー線硬化性化合物としては、重合性の炭素-炭素二重結合を有するものが好ましく、中でも、反応性の高い（メタ）アクリル系化合物やビニルエーテル類、また光重合開始剤の非存在下でも硬化するマレイミド系化合物が好ましい。

【0047】エネルギー線硬化性化合物として好ましく使用することができる架橋重合性の（メタ）アクリル系単量体としては、例えば、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 8-オクタンジオールジ（メタ）アクリレート、2, 2'-ビス（4-（メタ）アクリロイルオキシポリエチレンオキシフェニル）プロパン、

【0048】2, 2'-ビス（4-（メタ）アクリロイルオキシポリプロピレンオキシフェニル）プロパン、ヒドロキシジビバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニルジアクリレート、ビス（アクロキシエチル）ヒドロキシエチルイソシアヌレート、N-メチレンビスアクリルアミドの如き2官能単量体；

【0049】トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレ

ート、トリス（アクロキシエチル）イソシアヌレート、カプロラクトン変性トリス（アクロキシエチル）イソシアヌレートの如き3官能単量体；ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートの如き4官能単量体；ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートの如き6官能単量体などが挙げられる。

【0050】また、エネルギー線硬化性化合物として、重合性オリゴマー（プレポリマーと呼ばれる）を用いることもでき、例えば、重量平均分子量が500~50000のものが挙げられる。そのような重合性オリゴマーとしては、例えば、エポキシ樹脂の（メタ）アクリル酸エステル、ポリエーテル樹脂の（メタ）アクリル酸エステル、ポリブタジエン樹脂の（メタ）アクリル酸エステル、分子末端に（メタ）アクリロイル基を有するポリウレタン樹脂などが挙げられる。

【0051】マレイミド系の架橋重合性のエネルギー線硬化性化合物としては、例えば、4, 4'-メチレンビス（N-フェニルマレイミド）、2, 3-ビス（2, 4, 5-トリメチル-3-チエニル）マレイミド、1, 2-ビスマレイミドエタン、1, 6-ビスマレイミドヘキサン、トリエチレングリコールビスマレイミド、N, N'-m-フェニレンジマレイミド、m-トリレンジマレイミド、N, N'-1, 4-フェニレンジマレイミド、N, N'-ジフェニルメタンジマレイミド、N, N'-ジフェニルエーテルジマレイミド、

【0052】N, N'-ジフェニルスルホンジマレイミド、1, 4-ビス（マレイミドエチル）-1, 4-ジアゾニアビシクロ-[2, 2, 2]オクタンジクロリド、4, 4'-イソプロピリデンジフェニル=ジシアナート・N, N'-（メチレンジ-*p*-フェニレン）ジマレイミドの如き2官能マレイミド；N-（9-アクリジニル）マレイミドの如きマレイミド基とマレイミド基以外の重合性官能基とを有するマレイミドなどが挙げられる。

【0053】マレイミド系の架橋重合性オリゴマーとしては、例えば、ポリテトラメチレングリコールマレイミドカプリエート、ポリテトラメチレングリコールマレイミドアセテートの如きポリテトラメチレングリコールマレイミドアルキレートなどが挙げられる。マレイミド系の単量体やオリゴマーは、これら同士、及び/又はビニル単量体、ビニルエーテル類、アクリル系単量体の如き重合性炭素-炭素二重結合を有する化合物と共重合させることもできる。これらの化合物は、単独で用いることもでき、2種類以上を混合して用いることもできる。

【0054】エネルギー線硬化性組成物には、必要に応じて、光重合開始剤を添加することもできる。光重合開始剤は、使用するエネルギー線に対して活性であり、エネルギー線硬化性化合物を重合させることが可能なものであれば、特に制限はなく、例えば、ラジカル重合開始剤、アニオン重合開始剤、カチオン重合開始剤であって

良い。また、光重合開始剤は、マレイミド化合物であって良い。

【0055】混合使用できる単官能マレイミド系単量体としては、例えば、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-ドデシルマレイミドの如きN-アルキルマレイミド；N-シクロヘキシルマレイミドの如きN-脂環族マレイミド；N-ベンジルマレイミド；N-フェニルマレイミド、N-(アルキルフェニル)マレイミド、N-ジアルコキシフェニルマレイミド、N-(2-クロロフェニル)マレイミド、2,3-ジクロロ-N-(2,6-ジエチルフェニル)マレイミド、

【0056】2,3-ジクロロ-N-(2-エチル-6-メチルフェニル)マレイミドの如きN-(置換又は非置換フェニル)マレイミド；N-ベンジル-2,3-ジクロロマレイミド、N-(4'-フルオロフェニル)-2,3-ジクロロマレイミドの如きハロゲン有するマレイミド；ヒドロキシフェニルマレイミドの如き水酸基を有するマレイミド；N-(4-カルボキシ-3-ヒドロキシフェニル)マレイミドの如きカルボキシ基を有するマレイミド；

【0057】N-メトキシフェニルマレイミドの如きアルコキシ基を有するマレイミド；N-[3-(ジエチルアミノ)プロピル]マレイミドの如きアミノ基を有するマレイミド；N-(1-ピレニル)マレイミドの如き多環芳香族マレイミド；N-(ジメチルアミノ-4-メチル-3-クマリニル)マレイミド、N-(4-アニリノ-1-ナフチル)マレイミドの如き複素環を有するマレイミド等が挙げられる。

【0058】エネルギー線としては、紫外線、可視光線、赤外線等の如き光線；エックス線、ガンマ線の如き電離放射線；電子線、イオンビーム、ベータ線、重粒子線の如き粒子線が挙げられる。また、部材はポリマーブレンドやポリマーアロイであっても良いし、発泡体、積層体、その他の複合体であっても良い。また、部材は改質剤、着色剤など、その他の成分を含有していても良い。

【0059】改質剤としては、例えば、シリコンオイルやフッ素置換炭化水素の如き疎水化剤(撥水剤)；アニオン系、カチオン系、ノニオン系などの界面活性剤、シリカゲルの如き無機粉末、ポリビニルピロリドンの如き親水性重合体などの親水化剤；引張弾性率を調節するための可塑性剤などが挙げられる。着色剤としては、例えば、任意の染料や顔料、蛍光性の染料や顔料、紫外線吸収剤が挙げられる。

【0060】本発明の微小バルブ機構は、毛細管状流路の途上に、流路に開口したゲル室を有する。即ち、ゲル室は、ゲル室から膨張した感温性ゲルが押し出されて流路が遮断される位置に設けられる。流路から見たゲル室の奥行きをゲル室の奥行き、流路の長さ方向のゲル室の寸法をゲル室の幅、流路の高さ方向のゲル室の寸法をゲ

ル室の高さと称することになると、ゲル室の奥行きは、好ましくは流路幅の0.5倍~100倍、更に好ましくは1倍~30倍、最も好ましくは2倍~10倍である。

【0061】この値が過小であると、流路の遮断が不完全となったり、温度変化に対する感度が不十分となりがちである。また、この値が過大であると、ゲルの膨張によりバルブ構造の破壊等の不都合が生じがちである。ゲル室の奥行きは、感温性ゲルの寸法変化の度合いにより最適値を選ぶことが出来る。

10 【0062】ゲル室の流路への開口幅は任意であるが、好ましくは流路幅の1倍~100倍、更に好ましくは2倍~30倍である。この値が過小であると、流路の遮断が不完全となったり、耐圧性が低下する傾向にあるので好ましくなく、過大であると流路の死体積の増加を招き好ましくない。但し、流路に導入される流体の圧力が大である場合には、流体の漏洩量を減少させるため、ゲル室の開口幅は大きいことが好ましい。ゲル室の幅は、ゲル室の開口幅と同じである必要はないが、同じであるか、それより小であることが好ましい。

20 【0063】ゲル室の高さも、膨張したゲルが流路を遮断出来る高さであれば任意であるが、流路への開口部に於いては、流路の高さとほぼ同じであることが好ましい。本発明の微小バルブ機構が、部材(A)と部材(B)の間に形成されたものである場合には、ゲル室内部においても流路と同じ高さであることが、製造が容易であり好ましい。

30 【0064】ゲル室の形状は任意であるが、感温性ゲルの収縮時に、感温性ゲルが流路中に飛び出さずにゲル室に入る構造であることが好ましい。即ち、感温性ゲルのアンカー構造を有することが好ましい。アンカー構造としては、例えば、ゲル室の幅や高さが、奥において開口部より大なる部分を有する構造、ゲル室内部に於いて感温性ゲルを止める柱、出っ張り、溝、アンダーカットなどを有する構造を挙げることができる。

40 【0065】ゲル室の形成方法は任意であるが、例えば毛細管状流路と同様の方法が採用できる。即ち、流路が部材(A)と部材(B)の間に形成されたものである場合には、ゲル室は、流路と同様に部材(A)と部材(B)の間に形成されたものであることが好ましい。他の方法として、例えば、微小バルブ機構を構成する部材に、流路に達する孔を穿ち、流路の反対側で該孔を閉じることによって形成することも出来る。

【0066】感温性ゲルとしては、任意の感温性ゲル、即ち、温度の変化によって膨張/収縮するゲルを使用することが出来る。ゲルの膨張/収縮は、その機構を限定する必要はなく、例えば、ゲル/固体転移、膨潤度の変化、イオンなどの他の物質の吸着/放出によるものであって良い。

50 【0067】感温性ゲルは、4℃~50℃の温度範囲で、収縮時の体積を基準として、その体積が3~300

0%変化することが好ましく、10~1000%変化することが更に好ましい。体積変化量が過小であると、バルブの開閉の不完全、大きなゲル室が必要、応答速度の悪化等の不都合が生じがちであるし、体積変化量が過大であると、バルブの耐圧性の低下、耐久性の低下、閉状態での流体の漏洩などが生じがちとなる。

【0068】感温性ゲルの寸法変化は等方的である必要はなく、特定の方向の寸法変化が大きなものであっても良い。温度変化によるゲルの寸法変化量は、重合して感温性ゲルを形成する単量体（以下、重合して感温性ゲルを形成する単量体を感温性単量体と称する）の選択、架橋重合性単量体の添加量の調節などによって調節することが出来る。また、室温付近である4℃~50℃で上記の体積変化が生じることは、バルブの開閉が容易となるため好ましい。

【0069】このような感温性ゲルは任意のものを使用することが出来るが、例えば、N-アルキル（メタ）アクリルアミド及び／又はN-アルキレン（メタ）アクリルアミド等のN-置換（メタ）アクリルアミドを含有する架橋重合体や、ミリスチル（メタ）アクリレート等の長鎖アルキル基や長鎖アルキレン基を有する（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレートなどの感温性単量体

を含有する架橋重合体を挙げることができる。  
【0070】N-アルキル（メタ）アクリルアミド及び／又はN-アルキレン（メタ）アクリルアミドの例としては、N-エチルアクリルアミド、N、N-ジエチルアクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N、N-メチルエチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-n-プロピルアクリルアミド、N-イソプロピルメタクリルアミド、N-n-プロピルメタクリルアミド、N-アクリロイルピロリジン、N-メタクリロイルピロリジン、N-アクリロイルピペリジン、N-メタクリロイルピペリジン等を挙げることができる。

【0071】長鎖アルキル基や長鎖アルキレン基を有する（メタ）アクリレートの例としては、炭素数9~20のアルキル（メタ）アクリレートを挙げることができる。なかでも、室温付近で転移が起こることから、N-イソプロピルアクリルアミド含有架橋重合体やミリスチル（メタ）アクリレート含有架橋重合体が好ましい。勿

論、これらの感温性単量体は、これら同士、或いは感温性を示さない他の単量体との共重合体とすることも出来る。  
【0072】感温性ゲルの形成方法、即ち、これらの感温性単量体を含有する架橋重合体の形成方法は任意である。例えば、感温性単量体が多官能単量体である場合には、それ単独の架橋重合であって良いし、感温性単量体が単官能単量体である場合には、感温性単量体と架橋重合性化合物との共重合体とする方法、あるいは感温性単量体の重合体やその溶液を例えば放射線などにより架橋

する方法で実施できる。架橋重合性化合物としては、感温性単量体と共重合可能なものであれば任意であるが、エネルギー線により架橋重合可能なものであることが好ましい。

【0073】架橋重合性化合物は、代表的には1分子内に2個以上の二重結合を有する多官能単量体或多官能オリゴマーを挙げることができる。このような多官能単量体としては、例えば、メチレンビスアクリルアミド、エチレンビスアクリルアミド、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、

【0074】2, 2'-ビス（4-（メタ）アクリロイルオキシポリエチレンオキシフェニル）プロパン、2, 2'-ビス（4-（メタ）アクリロイルオキシポリプロピレンオキシフェニル）プロパン等の2官能モノマー、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、イソシアヌレートトリ（メタ）アクリレート等の3官能モノマー、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート等の4官能モノマー、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等の6官能モノマー等が挙げられる。これらのモノマーを混合して用いることも勿論可能である。

【0075】エネルギー線照射により架橋可能な多官能オリゴマーは、例えば、重量平均分子量が500~50000のオリゴマー（プレポリマーともいう）であり、例えば、エポキシ樹脂の（メタ）アクリル酸エステル、ポリエーテル樹脂の（メタ）アクリル酸エステル、ポリブタジエン樹脂の（メタ）アクリル酸エステル、分子末端にアクリル基又はメタクリル基を有するポリウレタン樹脂等を挙げることができる。もちろんこれらのオリゴマー同士を混合して用いることもできるし、単量体と混合して用いることもできる。

【0076】架橋重合性化合物は、これらの中で、水溶性溶剤に可溶なものが好ましく、水溶性であることが更に好ましい。架橋重合性化合物の混合量や種類を選択することで、感温性ゲルの膨潤度やその変化の程度を調節することが出来る。架橋重合性化合物の添加量を増すか、或いは官能基数の多い架橋重合性化合物を使用し

て、架橋密度を上げるほど、感温性ゲルの硬度や強度は増すが、寸法変化量は減少する。  
【0077】本発明においては、感温性ゲルの強度、硬度、膨潤度、応答温度、応答感度などを調節する目的で、感温性単量体と架橋重合性化合物の混合物に、これらと共重合可能な他の重合性化合物を加えることもできる。

【0078】感温性単量体と共重合させることの出来る他の重合性化合物としては、感温性単量体、及び架橋重合性化合物と相溶するものが好ましく、通常は単官能の



単量体、又はオリゴマーであり、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-フェニルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸エチル（メタ）アクリレート、N、N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、

【0079】n-ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、フェニルセロソルブ（メタ）アクリレート、n-ビニルピロリドン、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニロキシエチル（メタ）アクリレートを挙げることができる。

【0080】ゲル室内に感温性ゲルを装着する方法は任意である。例えば、(i) ゲル室に感温性単量体、架橋重合性化合物の混合溶液を充填し、必要部分にエネルギー線を照射して感温性ゲルとなる架橋重合体を形成する方法、(ii) ゲル室に感温性単量体、架橋重合性化合物、及び水を含有する混合溶液を充填し、ゲル転移温度未滿、若しくは以上の温度にて必要部分にエネルギー線を照射して感温性ゲルを形成する方法、

【0081】(iii) 溶液をゲル室の代わりに、溝と凹部を有する部材(A)の凹部に充填し、エネルギー線を照射して感温性ゲルとなる架橋重合体を形成した後、部材(B)を接着すること以外は上記(i)と同様の方法、(iv) 溶液をゲル室の代わりに、溝と凹部を有する部材(A)の凹部に充填し、エネルギー線を照射して感温性ゲルを形成した後、部材(B)を接着すること以外は上記(ii)と同様の方法、(v) 別途形成した感温性ゲルをゲル転移温度以上又は以下の温度でゲル室に装着する方法などにより製造することが出来る。

【0082】エネルギー線照射により、部材中に感温性ゲルを形成する場合には、必要に応じて、未照射部分の未硬化のゲル原料溶液を除去する。除去方法は洗浄、吸収、吹き飛ばしなど任意の方法を使用できるが、上記

(i)、(ii)に於いては、ゲルが収縮した状態、例えばゲル転移温度以上の温度で洗浄することが好ましい。洗浄液は、流路に流す液体、例えば水や緩衝溶液であることが好ましい。

【0083】感温性ゲルは多孔質ゲルであることも好ましい。多孔質ゲルとは、樹脂部分がゲルで構成されている多孔質体である。感温性ゲルとして多孔質ゲルを使用することで、応答速度が増加する。但し、完全閉状態時の漏洩量は通常のゲルの場合より大きくなる場合がある。

【0084】多孔質ゲルの製造方法は任意であるが、例

えば、特開平5-16076号公報に開示されている方法で製造することが出来る。即ち、感温性単量体、架橋重合性単量体、及び、これらと相溶し、これらの共重合体とは相溶しない化合物〔以下、相分離剤と称する〕の均一混合溶液（以下、「多孔質ゲル原料溶液」と称する場合がある）を調製し、この多孔質ゲル原料溶液を用いて、上記の通常の感温性ゲル形成と同様の方法で、エネルギー線を照射して架橋重合体を形成すると共に相分離させて多孔質体となし、必要に応じて細孔中の相分離剤を水系液体と置換する方法により製造することが出来る。

【0085】相分離剤としては、感温性単量体と架橋重合性単量体の混合物とは相溶するが、該混合物にエネルギー線を照射することにより生成する架橋重合体を膨潤させず、かつエネルギー線に対して不活性なものであれば特に限定無く用いることが出来る。

【0086】より具体的には水、一価又は多価アルコール類、カプリン酸メチル等のアルキルエステル類、ジソブチルケトン等のジアルキルケトン類、液状ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールのモノエステル、ポリエチレングリコールのモノエーテル、ポリエチレングリコールソルビタンモノエステル、ポリエチレングリコールソルビタンジエステル、ポリエチレングリコールソルビタントリエステル、ポリエステルポリオール、ポリエチレングリコールアミン等のオリゴマー類、

【0087】酢酸セルロース、エチルセルロース、ニトロセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、キトサン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリウレタン、フェノキシ樹脂、ポリアリレート、ポリアクリロニトリル、ポリアクリル酸エステル、ポリアクリル酸、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアルコール等及びこれらの共重合体等のオリゴマーやポリマー類が挙げられる。相分離剤はこれら同士やこれらを含む混合物であってよいし、これらに生成する架橋重合体を膨潤させる溶剤を混合したものであっても良い。

【0088】相分離剤は、エネルギー線照射により重合体を成形した後、系によっては除去せずに用いることもできるが、除去することもできる。除去は洗浄、乾燥、置換等の任意の方法を採用しうるが、相分離剤を除去する必要がある場合には、相分離剤が水溶性であることが、除去しやすい為、好ましい。

【0089】均一混合溶液の粘度は任意であり、ゲル室となるべき凹部に均一混合溶液を充填して、エネルギー線を照射する方法に於いては、高粘度の溶液も使用可能であるが、ゲル室に均一混合溶液を充填して、エネルギー線を照射する方法に於いては、25℃において10000 cps以下であることが好ましく、1000 cps以下

であることが更に好ましい。下限は特に限定する必要はない。この値より大であると、微小空間への注入や除去が困難となる。

【0090】本発明の微小バルブ機構の開閉や流量調節は、ゲル室部分を温度調節することにより行う。ゲル室の温度調節方法は任意であり、例えば電気ヒーター、ペルチエ素子、温度調節された固体との接触、温度調節された液体との接触、温度調節された気体の吹きつけ、赤外線やマイクロ波などの電磁波などが挙げられる。温度調節機構は本発明の微小バルブ機構に組み込まれていても良いし、外部機構であっても良い。温度調節される領域は他の部分に差し支えがなければ、微小バルブ機構付近一帯であっても良いし、微小ケミカルデバイス全体であっても良い。

【0091】これらの中で、ゲル室付近に電気ヒーターが装着された構造が、単純であり好ましい。電気ヒーターとしては、例えばニクロム線その他の金属、金属酸化物、炭素、半導体、導電性プラスチック等であり得るし、これらの接着、埋め込み、蒸着であり得る。

【0092】電気ヒーターが装着される位置はゲル室と同一平面内の周囲であっても良いし、ゲル室の上面及び／又は下面であっても良い。バルブの開閉操作方は、感温性ゲルの種類にもよるが、通常は、低温にすることで、感温性ゲルが収縮することにより閉、高温にすることで感温性ゲルが膨潤することにより開となる。

【0093】本発明の微小バルブ機構は、単純な構造で微小な流路の開閉や流量調節を行うことができ、反応、分析、検査などに使用するに当たり、デバイス毎に独立した送液ポンプを必要とせず、共通の圧力で原液を供給できるため、多数を同時・並列処理することが容易であり、作業効率の向上が計れる。

【0094】また本発明の微小バルブ機構は、混合、反応、抽出、ろ過などの一つのケミカルデバイスに複数の流体を流す用途においても、原液を共通の圧力で供給しながら流路毎の流量を調節することができるため、装置を単純化することができる。

【0095】

【実施例】以下、実施例及び比較例を用いて、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例の範囲に限定されるものではない。なお、以下の実施例において、「部」は、特に断りがない限り「重量部」を表わす。

【0096】〔エネルギー線照射装置〕200wメタルハライドランプが組み込まれた、ウシオ電機株式会社製のマルチライト200型露光装置用光源ユニットを用いた。紫外線強度は50mw/cm<sup>2</sup>である。

【0097】〔エネルギー線硬化性組成物の調製〕平均分子量約2000の3官能ウレタンアクリレートオリゴマー（大日本インキ化学工業株式会社製の「ユニディックV-4263」）を20部、1, 6-ヘキサジオー

ルジアクリレート（第一工業製薬株式会社製の「ニューフロンティアHDDA」）を20部、ノニルフェノキシポリエチレングリコール（n=8）アクリレート（東亜合成化学株式会社製の「M-114」）を60部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（チバガイギー社製の「イルガキュア184」；光重合開始剤）を5部、及び2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン（関東化学株式会社製；重合遅延剤）0. 1部を均一に混合してエネルギー線硬化性組成物（x）を調製した。

【0098】〔感温性ゲル原料溶液の調製〕感温性単量体としてN-イソプロピルアクリルアミド（和光純薬株式会社製）を19部、架橋重合性単量体としてビスアクリルアミド（和光純薬株式会社製）を1部、光重合開始剤として1, 2-ヒドロキシ-4-ヒドロキシエトキシ-2-メチルプロピオフェノン（チバスペシャリティケミカルズ株式会社製「イルガキュア2959」）を0. 1部、蒸留水を80部を混合してゲル原料溶液（y）を調製した。

【0099】〔多孔質ゲル原料溶液の調製〕感温性単量体としてN-イソプロピルアクリルアミド（和光純薬株式会社製）を80部、架橋重合性単量体として平均分子量804の3官能ウレタンアクリレートオリゴマー（大日本インキ化学工業株式会社製の「ユニディックS9-414」）を20部、光重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（チバスペシャリティケミカルズ株式会社製「イルガキュア184」）を5部、相分離材として分子量10000のポリビニルピロリドン（和光純薬株式会社製）を100部及びN, N-ジメチルアセトアミド（和光純薬株式会社製）を150部を混合して多孔質ゲル原料溶液（z）を調製した。

【0100】（実施例1）

〔部材（A）の作製〕部材（A）として、「デルペット670N」（旭化成工業社製のアクリル樹脂）からなる2. 5cm×5cm×厚さ2mmの平板を基材（1）としてを使用し、これにバーコーターを用いてエネルギー線硬化性組成物〔x〕を塗布し、次いで、窒素雰囲気中でフォトマスクを通して、図1に示した流路（3）及びゲル室（4）となる部分以外の部分に紫外線を3秒間照射して、エネルギー線硬化性組成物〔x〕を硬化させた。

【0101】次いで、50%エタノール水溶液にて未硬化のエネルギー線硬化性組成物〔x〕を除去することによって、底面がアクリル樹脂製基材（1）、壁面がエネルギー線硬化性組成物〔x〕硬化物（2）で構成された幅108μm、深さ67μmの断面が概矩形の溝

（3）、溝の途上に設けられた、三角形の突起状のアンカー構造（5）を有する奥行き300μm、開口幅300μm、深さ67μmの矩形の凹部（4）を形成した。

【0102】更に、溝（3）の両端部において直径0.

5mmのキリ孔を穿つことにより、流入口(6)と流出口(7)を形成して、図1及び図2に示した部材[A1]とした。

【0103】〔部材(B)の接着〕ポリプロピレン二軸延伸シート(二村化学社製の「FOR」、厚さ30 $\mu$ m;図示せず)のコロナ処理面に、バーコーターを用いてエネルギー線硬化性組成物[x]を塗布し、次いで、窒素雰囲気中で紫外線を1秒間照射して、流動性が喪失した半硬化の状態の塗膜とし、この塗膜面を部材[A1]の溝が形成された面に貼り合わせた。

【0104】次に、ポリプロピレン二軸延伸シート側から同じ紫外線を更に30秒間照射して塗膜を完全硬化させることによって、エネルギー線硬化性組成物[x]の硬化物で構成された厚さ64 $\mu$ mのシート状の部材(B)(以下、[B1]という。)(8)を形成すると同時に、部材[A1]の表面に接着し、その間に毛細管状流路(3)とその途上に形成されたゲル室(4)を形成した。

【0105】その後、ポリプロピレン二軸延伸シート(図示せず)を剥離することによって、図1及び図2に示した形状の、内部に毛細管状流路(3)とゲル室(4)が形成された部材とした。

【0106】〔感温性ゲルの形成〕感温性ゲル原料溶液(y)を流入部(6)から導入し、全流路(3)とゲル室(4)に充填した。その後、氷冷状態で、ゲル室(4)全体及びゲル室の開口部が接している流路部に、紫外線を40秒間照射して、照射部のゲル原料溶液(y)をゲル化させた。次いで微小ケミカルデバイスを50℃の温水中に入れ、50℃の水を流入部(6)から導入して流路に通して、未硬化の重合性液体を洗浄除去した。形成された感温性ゲルは、紫外線照射後の段階では透明であったが、50℃での水洗時は白色となった。

【0107】〔流路の開閉試験〕蒸留水が充填された微小バルブ機構に、25℃の室温にて、流入部(6)からマイクロシリンジを用いてメチレンブルー(和光純薬株式会社製)にて着色した水を毛細管に注入することを試みたが、流入せず、流出部(7)からも水の流出は認められなかった。

【0108】次いで、シリンジで圧力を掛けたままの状態、部材(B)の外側からゲル室部分に、70℃温度調節された直径6mmの真鍮棒を接触させたところ、約5秒後にメチレンブルー水溶液は流路に流入し始め、流出部(7)から流出した。

【0109】70℃金属棒を取り外し、シリンジで圧力を掛けたままの状態でブローにて室温の気流を当てたところ、約1分後に着色液体の流出は停止した。この試験を5回繰り返したが、流路などの破壊が生じることもなく、すべて同様の結果であった。

【0110】なお、ガラス板上に感温性ゲル原料溶液(y)を塗布し、上と同じ紫外線を照射してゲルと成

し、これを切り出して、50℃の水で洗浄した後、4℃、及び50℃の水に浸漬し、それぞれ2時間後の寸法を測ったところ、収縮状態である50℃時の寸法を基準とした、4℃での各辺の寸法変化量は83%(1.83倍)、体積変化量は513%(6.13倍)であった。

【0111】(実施例2)

〔部材(A)の作製〕「ディックスチレンXC-520」(大日本インキ化学工業株式会社製のポリスチレン)からなる2.5cm $\times$ 5cm $\times$ 厚さ3mmの平板状の基材(1)を、電気式熱風トーチで加熱して表面を軟化させ、180℃に熱したガラス製の鋳型(図示せず)に押しつけて冷却した後、剥離し、基材(1)表面に、幅30 $\mu$ m、深さ30 $\mu$ m、長さ30mmであって断面が概矩形的の溝(3)、溝の途上に溝に接して設けられた、三角形の突起状のアンカー構造(5)を有する奥行き75 $\mu$ m、幅60 $\mu$ m、深さ30 $\mu$ mの矩形の凹部(4)を形成した。

【0112】更に溝(3)の両端部において直径0.5mmのキリ孔を穿つことにより、流入口(6)と流出口(7)を形成して、図1及び図2のエネルギー線硬化性組成物(x)硬化物(2)の代わりに、この部分もまた基材(1)と同じポリスチレンで形成されていること以外は、図1及び図2に示した形状の部材(A)(以下、[A2]という。)を作製した。

【0113】〔感温性ゲルの形成〕重合性液体を毛細管状流路とゲル室に充填する代わりに、溝(3)と凹部(4)に充填したこと以外は実施例1と同様にして感温性ゲルを形成し、水洗して、未硬化のゲル原料溶液を除去した。

【0114】〔部材(B)の接着〕実施例1と同様にして、部材(A)に部材(B)を接着した。

〔流入路、流出路の形成〕次いで、溝(3)の両端部において、アクリル樹脂板及びエネルギー線硬化性組成物[x]硬化物に直径0.5mmのキリ孔を穿って流入口(6)及び流出口(7)を形成した。

〔流路の開閉試験〕実施例1と同様の開閉試験を行い、実施例1と同様の結果を得た。

【0115】(実施例3)

〔微小バルブ機構の作製〕「デルペット670N」(旭化成工業社製のアクリル樹脂)からなる2.5cm $\times$ 5cm $\times$ 厚さ2mmの2枚の平板の四隅に、厚さ200 $\mu$ mのポリスチレンシートの切片(図示せず)をスペーサーとして置き、その間隙にエネルギー線硬化性組成物[x]を充填した。次いで、窒素雰囲気中でフォトマスクを通して、図1に示した流路(3)及びゲル室(4)となる部分以外の部分に紫外線を10秒間照射して、エネルギー線硬化性組成物[x]を硬化させ、エネルギー線硬化性組成物[x]の未硬化部分として、流路(3)とゲル室(4)を形成した。

【0116】次いで、流路(3)の両端部において、一

方の側のアクリル樹脂板〔部材(A) (1)とする〕の、流路(3)の両端部となる位置に直径0.5mmのキリ穴を穿て、流入口(6)と流出口(7)を形成し、流入口(6)から流出口(7)へ50%エタノール水溶液を流通させながら、超音波洗浄を行い、未硬化のエネルギー線硬化性組成物〔x〕を洗浄除去して、2枚のアクリル樹脂板〔部材(A)と部材(B) (それぞれ、図1及び図2に於ける(1)、(8)と同じ部分)〕の間に、エネルギー線硬化性組成物〔x〕硬化物で構成された部材(C)〔図1及び図2に於ける(2)と同じ部分〕の欠損部として、空洞状の幅200 $\mu$ m、深さ約200 $\mu$ m、長さ30mmの毛細管状流路(3)、流路の途上に流路に接して設けられた、三角形の突起状のアンカー構造(5)を有する奥行き500 $\mu$ m、幅300 $\mu$ m、深さ約200 $\mu$ mの矩形のゲル室(4)を形成した。

【0117】その後、全体に紫外線を30秒間照射して、エネルギー線硬化性組成物〔x〕の不完全硬化部分を完全硬化させた。

【0118】〔感温性ゲルの形成〕実施例1と同様にして感温性ゲルを形成した。

〔流路の開閉試験〕実施例1と同様の開閉試験を行い、実施例1と同様の結果を得た。

【0119】(実施例4)

〔微小バルブ機構の作製〕実施例1で作製した微小バルブ機構を用い、部材(B)の表面のゲル室に相対する部分を含む部分に、エネルギー線硬化性組成物〔x〕と紫外線を用いてニクロム線を固定し、温度調節機構として電気ヒーターを組み込んだ微小バルブ機構〔D4〕を作製した。

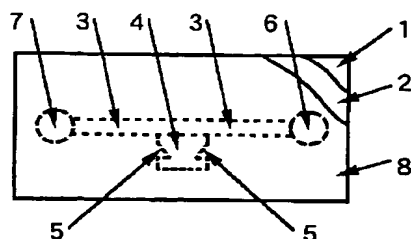
【0120】〔流路の開閉試験〕温調された金属棒を接触させる代わりに、ニクロム線に電流を流したこと以外は実施例1と同様の開閉試験を行い、実施例1と同様の結果を得た。

【0121】(実施例5)

〔部材(A)の作製〕実施例1と同様にして、部材〔A1〕を作製した。

〔感温性多孔質ゲルの作製〕多孔質ゲル原料溶液(z)

【図1】



をバーコーターを用いてガラス板上に塗布し、25℃、窒素雰囲気下で紫外線を60秒間照射し、水洗して透明な感温性多孔質ゲルを得た。この感温性多孔質ゲルの厚みは約70 $\mu$ mであった。このゲルを50℃の温水中に浸漬したところ、白化して収縮し、固化した。固化した感温性多孔質ゲルを50℃の温水中で250 $\mu$ m×250 $\mu$ mに切断し、この切断片を部材〔A1〕のゲル室に装着した。

【0122】〔部材(B)の接着〕実施例1と同様にして、部材(A)に部材(B)を接着した。

〔流路の開閉試験〕実施例1と同様の開閉試験を行ったところ、真鍮棒の接触からメチレンブルー水溶液が流路に流入し始めるまでの時間が約1秒であること、及び金属棒を取り外してから着色液体の流出が停止するまでの時間が約10秒であること以外は実施例1と同様の結果を得た。

【0123】

【発明の効果】本発明は、耐圧性が高く、また開閉操作に大きな機構が不要で、しかも、実用的な時間で開閉が可能な、微小バルブ機構及びその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

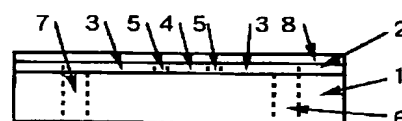
【図1】実施例1で作製した微小バルブ機構の部材(B)を表面に垂直な方向から見た部分断面平面図模式図である。

【図2】実施例1で作製した微小バルブ機構の部材(B)表面に平行な方向から見た立面図模式図である。

【符号の説明】

- 1：部材(A)の基材
- 2：部材(A)のエネルギー線硬化性組成物(x)硬化物層
- 3：部材(A)の溝、毛細管状流路
- 4：部材(A)の凹部、ゲル室
- 5：三角形の突起状アンカー構造
- 6：部材(A)の流入口
- 7：部材(A)の流出口
- 8：部材(B)

【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>G O I N 37/00  
// G O I N 30/32

識別記号

1 0 1

F I

G O I N 30/32  
27/26

テ-マ-コード (参考)

A  
3 3 1 Z